第30卷 第1期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 1
2016年1月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH January 2016

纳米化对Fe-20Cr合金在[Cl⁻]=0.1 mol/L硼酸缓冲溶液中Cl⁻吸附行为的影响*

张 滨[1,2] 刘 莉[2] 李天书[2] 李 瑛[2] 雷鸣凯[1] 王福会[2]

1. 大连理工大学 大连 116024

2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 应用X射线光电子能谱(XPS)和第一性原理计算的方法研究了纳米化对Fe20Cr合金在Cl⁻浓度为0.1 mol/L的硼酸缓冲溶液中Cl⁻吸附行为的影响。结果表明, Cr对Cl⁻吸附行为有两方面的影响: 根据理论计算结果, 随着界面处Cr元素含量的增加Cl⁻的吸附能逐步降低, 易于Cl⁻的吸附; 但是在实际环境中Cr含量的增大导致合金更易于形成Cr氧化物的钝化膜, 从而阻止Cl⁻的吸附行为。纳米化加速了Cr元素的扩散行为, 导致Cr元素在钝化膜内及钝化膜/金属界面的富集。由此可见, 纳米化抑制了Cl⁻吸附及在钝化膜内的扩散行为, 提高了钝化膜的耐蚀能力。

关键词 金属材料, 纳米化, XPS, 第一性原理计算, Fe20Cr合金, Cl⁻吸附

分类号 O647 文章编号 1005-3093(2016)01-0006-09

Influence of Nanocrystallization on Adsorption Behavior of Cl⁻ on Fe20Cr Alloy in 0.1 mol/L Cl⁻ Borate Buffer Solution

ZHANG Bin[1,2] LIU Li[2**] LI Tianshu[2] LI Ying[2] LEI Mingkai[1] WANG Fuhui[2]

1. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

2. Institute of metal research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

*Supported by the National Natural Science Fundation of China Nos. 50801063 & 51271187 and National Key Basic Research Program No. 2014CB643303.

Manuscript received June 15, 2015; in revised form July 6, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23925323, E-mail: liliu@imr.ac.cn

ABSTRACT The effect of nanocrystallization on the adsorption of Cl⁻ on Fe20Cr alloy in [Cl⁻] =0.1 mol/L borate buffer solution was investigated by means of X-ray photoelectron spectrum(XPS) and calculations per the first-principles. The results show that the influence of Cr on Cl⁻ adsorption behavior could be described as the following two aspects : the one, in view of the calculation per the first-principles, is that the adsorption energy decrease with the increasing Cr content at the interface of passive film/alloy, which is conducive to the adsorption of Cl⁻; the other is that the Cr enrichment may also facilitate the formation of passivation film, which inhibit the Cl⁻ adsorption. Nanocrystallization may enhance the diffusivity of Cr, which leads to the enrichment of Cr within the passive film as well as at the interface of passive film/alloy. Thus, nanocrystallization can inhibit the adsorption and the inward migration of Cl⁻, and finally enhance the corrosion resistance of the alloy.

KEY WORDS metallic materials, nanocrystallization, XPS, first-principles calculation, Fe20Cr alloy, Cl⁻ adsorption

点蚀理论中关于Cl⁻的作用, 已有大量的研究报道[1-5]。Cl⁻能在局部破坏钝化膜, 引发钝性金属的点蚀。钝化金属表面局部吸附侵蚀性Cl⁻是点蚀的第一步骤, 一种点蚀理论认为氯离子进入钝化膜内部为点蚀发生的第二步骤, 就是氯离子取代钝化膜中的氧, 然后与钝化膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物, 进而引发点蚀。由此可见, Cl⁻在金属表面的吸附行为非常重要, 是导致局部腐蚀的前提因素。

纳米材料的腐蚀行为, 不同于粗晶材料。对于在一定体系下发生钝化的行为的金属材料, 纳米化能显著提高金属的钝化和抗局部腐蚀能力, 尤其是

* 国家自然科学基金50801063、51271187和国家重点基础研究发展规划2014CB643303资助项目。

2015年6月15日收到初稿; 2015年7月6日收到修改稿。

本文联系人: 刘 莉, 研究员

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.345

对于点蚀行为[6-9]。进一步研究发现, 纳米化有利于钝化元素在钝化膜内快速富集, 形成更为致密的钝化膜, 进而提高材料的钝化能力[10-13]; 纳米化降低亚稳态点蚀向稳态点蚀转变的速度, 抑制稳态点蚀生长, 从而提高材料的抗点蚀腐蚀能力[10-13]。作者所在研究组的前期研究结果表明, 无论是对于Ni基合金还是Fe基不锈钢, 表面纳米化能降低Cl^-在金属表面的吸附量, 也能抑制Cl^-进入钝化膜内。因此, 钝化膜中较高的钝性金属元素含量和抑制氯离子吸附及掺杂行为是溅射纳米晶薄膜耐蚀能力提高的根本原因。但是, 纳米化在其中更微观、本质的作用机制目前认识尚不全面。

Fe-Cr合金作为不锈钢的模型合金, 在理论研究中有重要的意义。表面和界面研究是腐蚀研究领域的关键, 因此近年来众多表/界面分析技术在腐蚀领域得到了广泛的应用。其中的XPS分析技术可用于深入分析钝化膜的成分、金属/钝化膜界面成分及Cl^-在由溶液/钝化膜外界面向金属/钝化膜内界面的迁移过程。Marcus等[14]发现, 富Cr的氧化层阻止了Cl^-的进入。他们还应用XPS和STM技术详细研究了Fe22Cr表面形成的钝化膜的成分特征[15]。详细深入的理解金属及钝化膜的表/界面成分、结构信息, 对于理解腐蚀机理有重要的意义。

另外, 近些年腐蚀理论计算已成为腐蚀学科中重要的分支方向。通过计算机理论计算更深入地探讨腐蚀本质性问题, 有助于理解腐蚀机制。基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 已经广泛用于金属/氧化物界面的结构特征和化学键性质及其相关性能的理论研究, 例如Fe/FeO[16]和Si/SiO_2[17]。Shang等研究了在有无空位两种情况下O在bccFe内的扩散[18]。另外, 可用于深入剖析金属/氧化膜界面处金属缺陷等微观信息[19]。基于目前纳米材料点蚀行为存在的问题, 本文应用传统电化学测试和XPS分析技术、第一原理计算相结合的方法研究钝化膜成分分布及Cl^-分布情况和纳米化对Cl^-吸附及扩散行为的影响, 进一步探讨纳米化影响金属腐蚀行为的机制。

1 实验方法

实验用材料: 一种是Fe20Cr铸态合金, 其成分列于表1; 另一种是Fe20Cr磁控溅射纳米晶薄膜。用真空电弧炉制备铸态合金样品, 使用钨电极和水冷铜坩埚真空电弧炉熔炼制备铸锭。真空度控制在3.2×10^{-3} Pa, 随后充入约0.05 MPa的高纯氩气作为保护气体, 并辅以预熔钛球吸氧进一步纯化保护气体。为了确保母合金铸锭的均匀性, 反复翻转熔炼5次以上, 必要时进行分步熔炼。

使用SBH-5115D型磁控溅射仪和实验用Fe-20Cr合金靶材(尺寸为128 mm × 382 mm × 3 mm)制备Fe-20Cr溅射纳米晶薄膜, 溅射基体为载物玻璃片(以避免基体对电化学测试的影响)。溅射前将玻璃片在丙酮中除油, 吹干后备用。溅射时预抽真空至1.9×10^{-3} Pa, 然后通入工作气体Ar气(气压为0.26 Pa)。溅射参数为: 基体加热温度为200℃, 溅射参数为电压430 V, 电流3 A, 溅射沉积时间为2小时。

在测试前铸态粗晶Fe20Cr合金经SiC水磨砂纸从400#依次打磨至2000#, 用酒精除油、蒸馏水清洗后置于干燥器中。溅射纳米晶薄膜样品(10 mm × 20 mm × 1 mm)未经打磨, 酒精除油后直接放入干燥器中。所有测试表面相关成分及电子结构的样品, 都依次经过2.5 μm和0.5 μm粒度的金刚石抛光膏在丝绒布上抛光。铸态粗晶Fe20Cr合金样品与铜导线连接后封装在环氧树脂中, 留出1 cm^2的工作面积用于重复电化学测试。恒电位钝化样品包含铸态粗晶Fe20Cr合金样品及其纳米晶薄膜样品, 与铜导线充分连接后用聚四氟乙烯胶带密封, 再用松香石蜡涂封并留出一定工作面积, 用于做相关表面测试。

用德国Leica MPS30光学金相显微镜观察粗晶Fe20Cr合金的微观形貌。金相样品须经一系列镶样、研磨、抛光和腐蚀处理, 金相腐蚀剂选用低浓度的硝酸酒精, Fe20Cr铸态合金的光学金相如图1所示, 其晶粒大小在1000 μm量级。

透射电镜观测结果表明, 溅射纳米晶薄膜的晶粒尺寸小于300 nm(图2), 衍射环呈环状进一步说明溅射纳米晶薄膜晶粒细小。

用德国LEO Supra 35扫描电子显微镜(SEM)观察了Fe-20Cr溅射纳米晶的截面形貌(图3)。可以看出, Fe20Cr溅射纳米晶薄膜为均匀致密的典型性柱状结构, 其厚度为8 μm。用日本产Rigaku D/max2400

表1 Fe20Cr合金成分

Table 1 Chemical compositions of FeCr alloys (%, mass fraction)

	Al	Mn	Ni	Ti	S	P	C	Si	Cr	Fe
Fe20Cr	<0.01	<0.05	0.27	<0.02	0.0025	0.006	0.0035	<0.05	19.65	Bal.

衍射仪分析粗晶Fe20Cr合金及其溅射纳米晶的相成分, 使用Cu$K\alpha$射线源(λ= 0.1542 nm), 扫描速度为4°/min。铸态粗晶Fe20Cr及其溅射纳米晶薄膜的相组成均为为α-铁素体, 如图4所示。

实验用0.15 M $B(OH)_3$ + 0.075 M $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$+0.1M NaCl(M: mol/L, 下同)缓冲体系, 由分析纯试剂和蒸馏水配置而成。该测试体系既能满足稳定钝化体系的要求, 又考虑了氯离子的吸附作用。

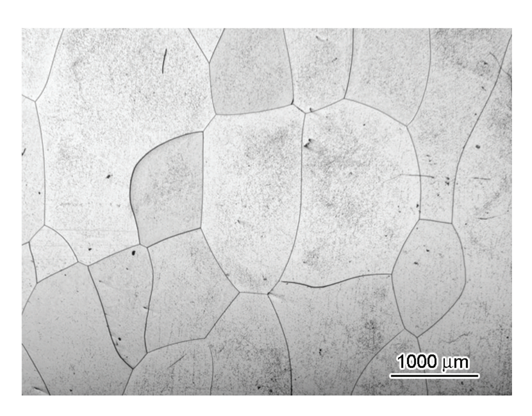


图1 Fe20Cr铸态合金的光学金相照片

Fig.1 Optical micrograph of Fe20Cr alloy

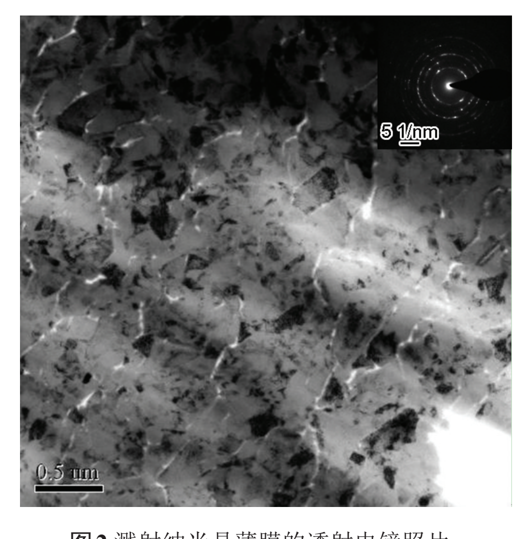


图2 溅射纳米晶薄膜的透射电镜照片

Fig.2 TEM and corresponding electron diffraction pattern of NC thin film

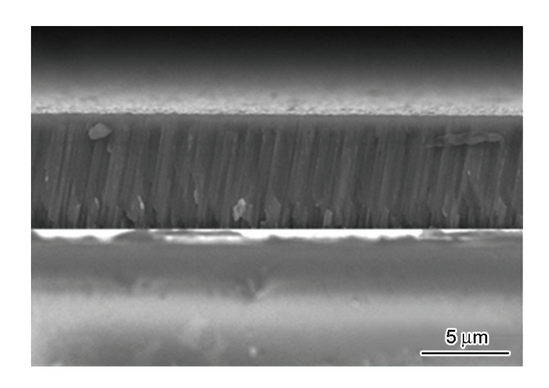


图3 Fe-20Cr溅射纳米晶的截面形貌

Fig.3 SEM micrograph for cross-section of NC thin film

电化学测试:

使用2273电化学测试系统(EG&G)进行电化学实验, 用恒温水浴控制实验温度为30±1℃。在电化学实验开始前将工作电极在−1 V条件下进行2 min的恒电位极化, 以除去工作电极表面在空气中形成的氧化膜。测量动电位极化曲线的扫描速度为0.33 mV/s。在0.2 V恒电位下极化300 s, 然后进行电容-电位测试, 电位的施加台阶式由低电位向高电

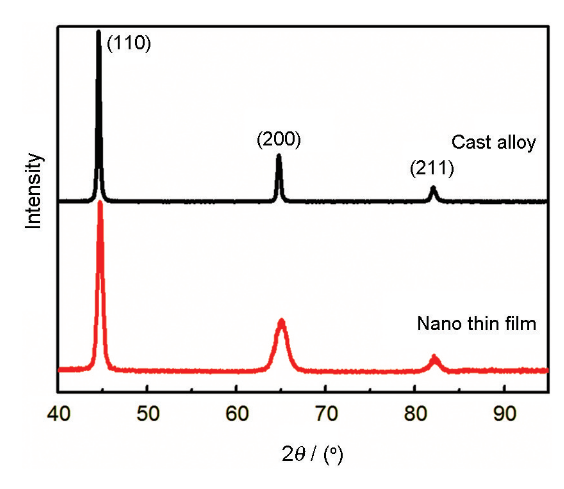


图4 Fe20Cr合金及其溅射纳米晶薄膜的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns for CC alloyand NC thin film

位进行, 步长为20 mV, 激励信号为5 mV的正弦波, 频率为1000 Hz。测试实验重复3次以上。

XPS成分分析:

使用ESCALAB250表面分析系统分析Fe20Cr铸态及溅射纳米晶薄膜样品表面形成的钝化膜成分、氯离子的含量以及氯离子在钝化膜中的分布。为了研究不同深度的信息, 采取氩离子溅射, 电离的氩离子束与样品相互作用将样品逐层减薄, 溅射速率和氩离子枪的能量、电流密度和材料本身等都有直接的关系。选择3 keV 2 μA, 溅射面积2.0×2.0 mm^2, 该模式相对于国际标准的Ta_2O_5的溅射速率为0.1 nm/s。

将试样在−1 V条件下恒电位极化120 s以去除空气中氧化膜, 然后在0.2 V恒电位下制备钝化膜, 极化时间均为300 s。将试样用蒸馏水冲洗干净并吹干后立即放入样品室中, 在真空环境下保存。当样品室的真空度达到1×10^{-7} Pa后, 进入到ESCALAB250表面分析系统中的分析室中, 分析三组平行样品表面氯离子吸附及钝化膜/金属界面的成分。使用氩离子溅射, 以得到不同深度的信息。XPS测量选用单色化的Al $K\alpha$ 1486.6eVX射线源, 光斑尺寸500 μm, 通能为50 eV, 能量定标选取吸附碳的C1s结合能的284.6 eV, 检测涉及C1s、Cl2p、O2p、

Fe2p、Cr2p元素, 其精细扫描谱线用Avantage 4.73软件拟合分峰分析。

第一性原理计算:

本文工作使用Materials Studio软件程序包4.0版本的CASTEP[20] (Cambridge serial total energy package)模块, 用平面波赝势方法(PWPP)研究Cl$^-$/Fe界面的特性。为了精确地描述晶体中的波函数需要大量的平面波, 但是为了减少计算量在实际计算中总是使用本征值在某一能量以下的有限个数的平面波, 这一能量称为平面波截止能量。在计算中平面波截止能量设为300 eV, 反映了基于平面波基矢各计算特性的收敛度[21]。采用Monkhorst-Pack[22]形式的特殊k点栅网8×8×1方法计算整个布里渊区(Brillouin zone)积分, 以保证系统能量收敛。计算中采用通用梯度近似(GGA), 最常用的函数形式是PW91[23]。通过共轭梯度法使基于平面波基矢的体系总能达到最小值[24]。用基于Pulay算法的混合密度方案[25]进行自洽场(SCF)计算, 容许误差设定为0.02 eV/atom。

2 结果和讨论

2.1 电化学腐蚀行为

图5给出了Fe20Cr铸态粗晶和其溅射纳米晶薄膜在0.15 M $B(OH)_3$ + 0.075 M $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ + 0.1M NaCl缓冲体系中的动电位极化曲线测试结果。可以看出, 在含有Cl$^-$的弱碱性缓冲溶液中两种材料都随着电极电位的增加而直接进入钝化区。与铸态Fe20Cr合金相比, 溅射纳米晶薄膜表现为更小的维钝电流密度和更高的击破电位。这表明, 纳米晶薄膜耐蚀能力更强, 而且钝化膜致密性更好。

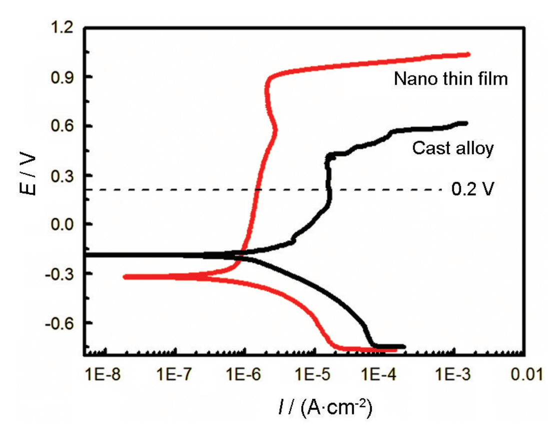


图5　Fe-20Cr合金及其溅射纳米晶薄膜在0.15 M $B(OH)_3$ + 0.075 M $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$+0.1M NaCl缓冲体系中的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves for the CC alloy and NC thin film in 0.15 M $B(OH)_3$ + 0.075 M $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$+0.1M NaCl solution

图6给出了铸态Fe20Cr合金及其溅射纳米晶薄膜表面钝化膜的Mott-Schottoky曲线测试及拟合结果。在0.15 M $B(OH)_3$ + 0.075 M $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$+0.1M NaCl缓冲体系0.2 V电位极化条件下铸态Fe20Cr合金及其溅射纳米晶薄膜的Mott-Schottoky曲线斜率为正, 表明两者均表现为n型半导体特质。对曲线拟合并计算可得, 铸态Fe20Cr合金及其溅射纳米晶薄膜表面钝化膜的载流子密度N_d(施主密度)分别为1.50 × 10^{22} cm^{-3}和6.59 × 10^{20} cm^{-3}。由此可见, 与铸态Fe20Cr合金相比溅射纳米晶薄膜钝化膜的半导体类型没有发生改变, 同时载流子密度大大降低。这与钝化膜拥有更低维钝电流密度相吻合。另外, 钝化膜载流子密度也与Cl$^-$的掺杂有关。Cl$^-$的进入提高了钝化膜的载流子密度, 这与纳米化抑制Cl的掺杂有直接关系。

2.2 XPS化学成分分析

在0.2 V恒电位下制备两种材料的钝化膜, 极化时间均为300 s。应用XPS技术详细研究了纳米化对于Cl$^-$在表面及钝化膜处的分布情况及钝化膜成分、厚度差异的影响。图7给出了全谱扫描图, 其中包含了Fe2p、Cr2p、O1s及C1s。其中C元素主要来源于表面吸附的石

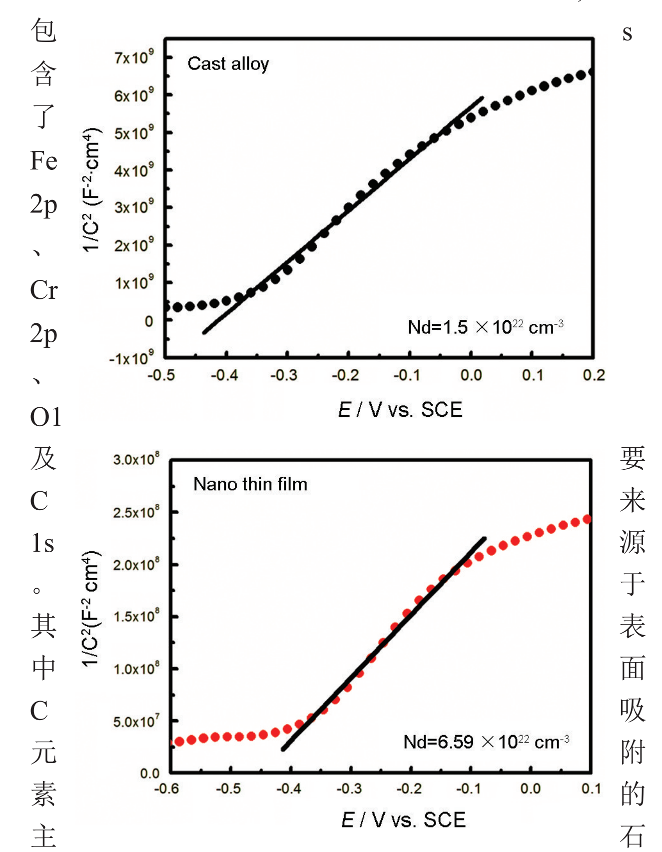
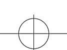


图6　铸态Fe20Cr合金及其溅射纳米晶薄膜在0.15 M $B(OH)_3$ + 0.075 M $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$+0.1M NaCl溶液中Mott-Schottky曲线及拟合结果

Fig.6 Mott- Schottky plots of cast Fe20Crand nanothin film in0.15 M $B(OH)_3$ + 0.075 M $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$+ 0.1M NaCl solution



墨碳, 由于其吸附性强, 存在于样品表面, 并且可以用于能量校准, 其对应的结合能为284.6 eV。由于Cl含量较低, 在全谱快速扫描的条件下体现得不明显。

用公式 $\frac{Cl}{Cl+Fe+Cr}$ (%)计算氯离子浓度Cl^-%, 铸态Fe20Cr合金及其溅射纳米晶薄膜Cl^-浓度沿深度的变化趋势, 如图8和图9所示。可以看出, 只在纳米晶薄膜的最初表面才能略微检测出Cl^-峰。在溅射10 s后信号就已经消失, 可见Cl^-在纳米晶薄膜只有表面吸附形态, 不存在内部掺杂行为。而对于铸态合金合金, 在最外表面存在吸附Cl^-, 在溅射后10 s氯离子的含量也没有明显下降。这表明Cl^-进入钝化膜内, 在溅射30s后Cl^-峰显著下降, 到70 s时基本没有Cl^-特征峰。综上结果表明: Cl^-只分布在溅射纳米晶的表面, 并没有进入到钝化膜的内部; 而对于铸态Fe20Cr合金, Cl^-的吸附量显著高于溅射纳米晶薄膜, 并且进入到钝化膜内层。Cl^-进入钝化膜严重影响钝化膜的耐蚀能力, 诱发点蚀, 说明溅射纳米晶薄膜表面形成的钝化膜对Cl^-有更强抵御作用。

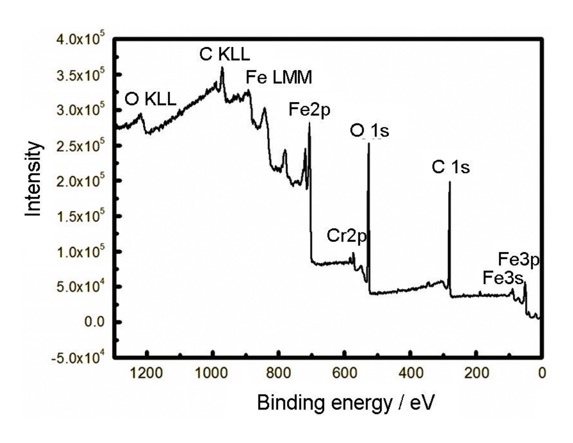
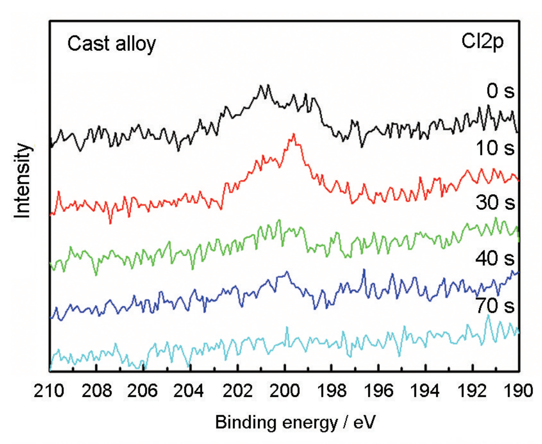


图7 恒电位极化后Fe-20Cr合金表面的XPS全谱扫描

Fig.7 XPS survey of Fe20Cr alloy surface after polarization



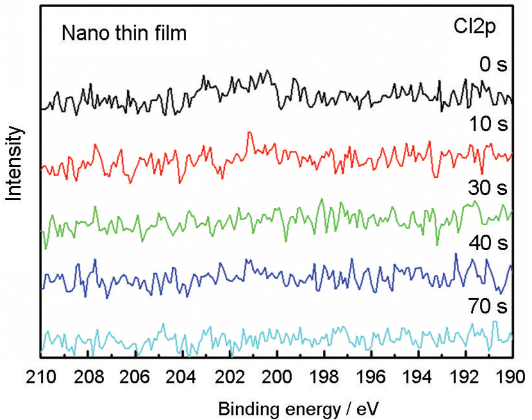


图8 铸态和溅射纳米晶薄膜表面Cl_{2p}谱线沿深度变化图

Fig.8 Depth profile of Cl_{2p} on CC alloy and NC thin film by XPS

表2列出了对XPS所测得的Fe2p、Cr2p分峰拟合的原则。图10和图11给出了Fe-20Cr合金及其溅射纳米晶薄膜$Cr2p_{3/2}$和$Fe2p_{3/2}$随深度的变化谱线及对其按照表2拟合原则进行分峰拟合的结果。两种材料表面由Fe^0、Cr^0、Fe的氧化物和Cr的氧化物组成。将Fe的谱线拟合为Fe^0、Fe_{ox} (Fe^{2+}+Fe^{3+}), 将Cr的谱线拟合成Cr^0和Cr_{ox}(即Cr_2O_3)。Cr_{ox}/Fe_{ox}+Cr_{ox}代表了Cr在钝化膜内的富集程度, Fe^0+Cr^0/Cr+Fe体现了钝化膜的厚度, 数据均列于表3。可以看出, 铸态合金和其溅射纳米晶薄膜材料的区别在于: 纳米晶薄

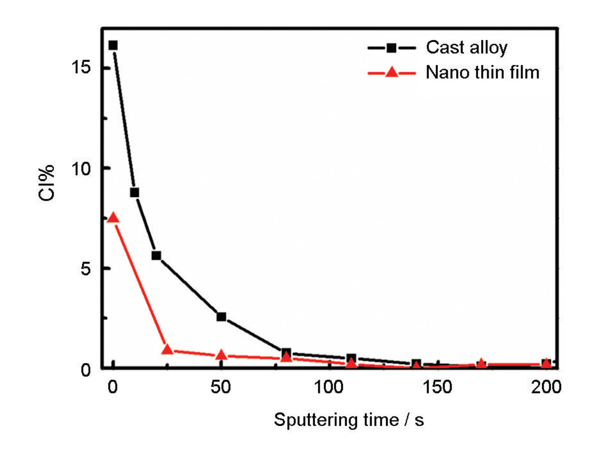


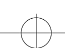
图9 铸态和溅射纳米晶薄膜Cl含量沿深度的变化

Fig.9 The depth profile of Cl% on CC alloy and NC thin film by XPS

表2 对于XPS测试得到的Fe2p3、Cr2p3谱线的拟合原则

Table 2 Peak fitting parameters for Fe2p3, Cr2p3 which are used in analysis of XPS

Parameter	Cr^0	Cr_{ox}	Fe^0	Fe_{ox}
B.E/ev	574.0	+2.0	706.9	+3.9
FWHM	1.5	2.5	1.34	2.5
L%	45	95	45	95
Tail mix%	-	-	22.02	-
Tail exponent	-	-	0.0526	-



膜材料表面钝化膜内Cr的富集程度比铸态合金明显，纳米晶薄膜表面钝化膜厚度比铸态合金的薄。

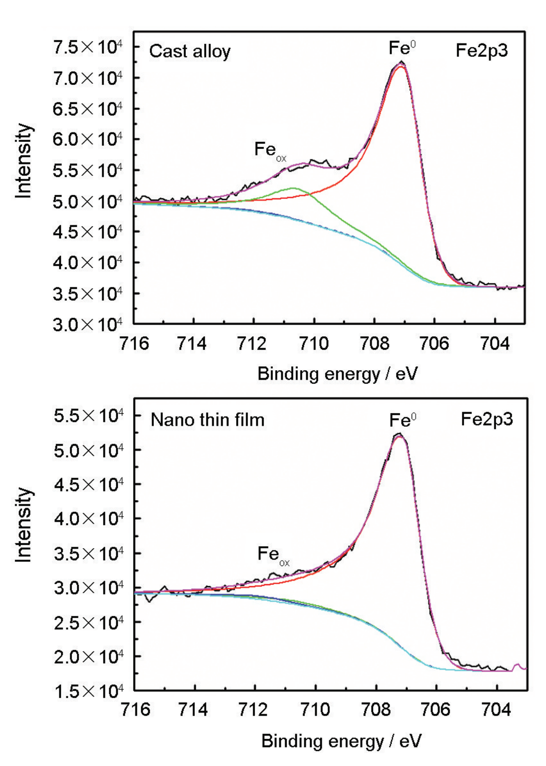


图10　在恒电位0.2 V下钝化300 s后的铸态和溅射纳米晶薄膜表面Fe2p3谱线及拟合结果

Fig.10 Fe2p3spectrumand curves fitting on cast alloy and nano thin film after 300 s polarization at 0.2 V

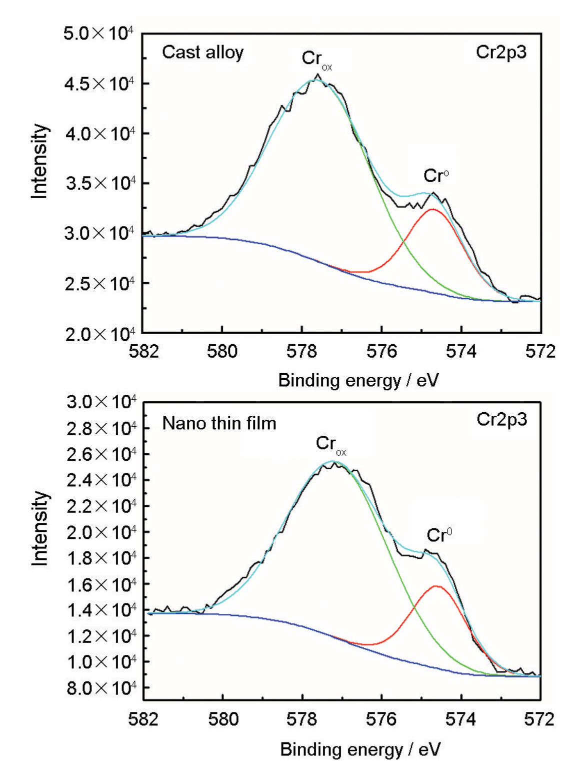


图11　在恒电位0.2 V下钝化300 s后的铸态和溅射纳米晶薄膜表面Cr2p3谱线及拟合结果

Fig.11 Cr2p3spectrumand curves fitting on cast alloy and nano thin film after 300 s polarization at 0.2 V

XPS结果显示: 在0.15 M $B(OH)_3$ + 0.075 M $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$+0.1M NaCl缓冲体系中，纳米晶薄膜表面的Cl^-吸附量及钝化膜内部的Cl^-的含量都低于铸态Fe20Cr合金。这表明，纳米化抑制了Cl^-在材料表面的吸附行为。

经过Ar^+溅射实现样品深度分析后的XPS测试，溅射前的信息主要来源于吸附层和氧化物层; 经过逐层溅射后，吸附层的信号已经很微弱，主要来源于氧化层和基底金属的信息。无论在吸附层还是在氧化层，纳米晶薄膜的Cl^-的含量均低于铸态合金。这与纳米晶钝化膜比较薄有一定的关系。溅射相同的时间，纳米晶更易到达基底，Fe^0+Cr^0/Cr+Fe溅射纳米晶薄膜为0.598，铸态粗晶为0.518，可见差别不是十分显著。也就是说，钝化膜厚度的差异并没有悬殊到深度剖析使Cl^-%相差10倍。尤其在最上表面，纳米晶的Cl^-%是铸态合金表面Cl^-%的2倍。这充分说明，材料本身对Cl^-吸附的差异是主要因素，而深度溅射导致的检测深度的变化并不是影响吸附的主要因素。因此可以得出结论: 纳米化抑制了Cl^-在钝化膜内的扩散。还可以发现，Cr在钝化膜内及钝化膜/金属界面处的富集程度也大于Cr在铸态合金相应位置的含量。也就是说: 纳米化加速了Cr原子由基体向基体/钝化膜界面的扩散，加速了富Cr钝化膜的形成。总之，纳米化抑制了Cl^-的吸附和扩散行为的同时，也加速了富Cr钝化膜的形成。

实际上，这两方面因素还互相影响。Cl^-在钝化膜表面上的吸附远比金属表面困难得多，也就是说，富Cr钝化膜的形成进一步了抑制Cl^-的吸附。另外，纳米晶薄膜和铸态合金在钝化膜的区别在于: 一方面，在纳米晶薄膜上形成的钝化膜Cr的富集更显著; 另一方面在纳米晶薄膜上形成的钝化膜更薄。

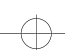
2.3 应用第一性原理的计算结果

不同的金属元素，对Cl^-离子的吸附作用是不同的。Cl^-与金属的3d空轨道形成共价键而后特性吸附在金属表面。不同金属的3d空轨道不同，因此成键能力也不同。Cr元素比Fe、Ni元素的3d空轨道

表3 钝化膜内Cr富集程度和钝化膜厚度表

Table 3 Cr enrichment in the passive film ($Cr_{ox}/Fe_{ox}+Cr_{ox}$) and the thickness of the passive film (Fe^0+Cr^0/Cr+Fe) as calculated from the Fe2p3 and Cr2p3 XPS spectrums

	$\frac{Cr_{ox}}{Fe_{ox}+Cr_{ox}}$	$\frac{Cr^0+Fe^0}{Cr+Fe}$
Nano thin film	0.949	0.598
Cast alloy	0.813	0.518



多, 因此成键能力也应该不同。但至今未有理论解释和说明。本文希望通过理论计算找到其理论依据, 从计算设计上一共有3个变量。这3个变量分别为: 吸附界面、吸附位置和Cr的含量。对于吸附表面, 常见的为(100)和(110); 吸附位置通常有原子上方T位置、体中心上方H位置和棱中心上方的B位置; 对于Cr的含量, 主要考虑Cl^-/金属界面处Cr的富集的影响。考虑到对计算的可操控性, 选择Fe(100)与Cl^-相互作用的最上表面的Fe原子做为取代对象, 而下文涉及到的Cr的含量也均指Cr取代Fe(100)最上表面上的含量。

为了进一步理解Cl^-在FeCr合金表面上的吸附, 将理论计算结果和实验结果相对比, 将第一性原理计算设计成两个步骤: 首先, 分别搭建Cl^-/Fe(110)界面和Cl^-/Fe(100)界面, 找到Cl^-的最稳定位置; 然后将一个Cl^-固定在最稳定的位置上, 用Cr来取代界面处的Fe, 找到不同位置不同含量的Cr对于吸附能和吸附距离的影响, 从而找到Cr对于Cl^-吸附的影响规律。

首先分别在Fe(100)和Fe(110)方向上搭建了7层Fe原子, 其上选择1 nm的真空层用以忽略不同层晶之间的相互作用。图12给出了在Fe(110)界面上Cl^-的三个可能吸附位置, Fe原子上方T位置、体中心上方H位置和棱中心上方的B位置。吸附距离d定义为Cl^-和最上表面之间的距离。根据公式

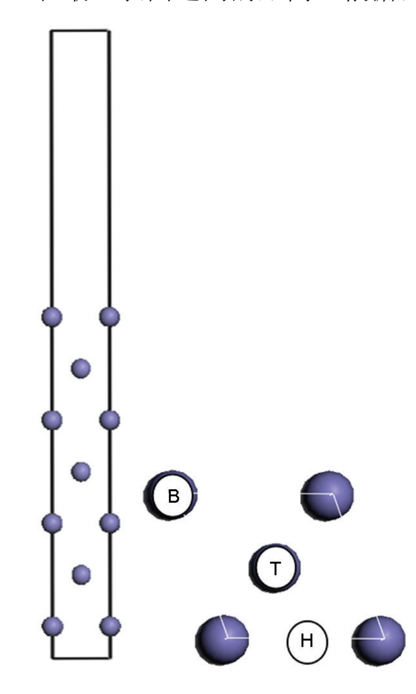


图12 Fe (110) (7层)上搭建1 nm的真空层的结构图

Fig.12 Fe (110) (7 atomic layers) with a vacuum layer of 10Å on side view and the diagram of different Cl^- adsorption sites (T: on-top; H: hollow; B: bridge) on top view: the blue spheres represents Fe atom

$$E_{ads} = \frac{1}{N}\left(E_{Cl/Fe} - E_{Fe} - \frac{N}{2}E_{Cl_2}\right) \tag{1}$$

计算出吸附能E_{ads}。式中N为Cl^-的吸附数量, $E_{Cl^-/Fe}$为吸附后体系的总能, E_{Fe}为吸附前体系的总能, E_{Cl_2}为氯分子总能。

表4列出了Cl^-在Fe(100)和(110)界面吸附时不同位置的吸附能(E_{ads})和吸附距离(d_{Cl^-})。在Fe(100)界面的H位置, 吸附能E_{ads}(−0.73 eV)低于T位置和B位置的吸附能, 吸附距离d(0.163 nm)低于于T位置和B位置的吸附距离。也就是说, 在三个位置中, H位置是Cl^-吸附在Fe (110) 表面最稳定的位置。而对于Fe(100)界面, 根据上面的评判标准, 最稳定的位置是B, 即棱中心上方的位置。

根据对于第一个变量吸附界面的详细分析, 找到了Cl^-吸附在不同界面的最稳定位置。在Fe(100)界面最稳定的位置是B, 棱中心上方的位置; 在Fe (110)界面最稳定的位置是H, 体中心上方的位置。在以下的计算中选择(100)界面, 因为(100)界面是最为普遍的体心立方结构, 更适合第一原理计算的研究。

接下来搭建7层Fe(100)界面上(2×2)的超原胞, 仍旧保存1 nm的真空层, 依据上面计算的结果, 将Cl^-放在其最稳定存在的B位置(图13)。在Fe(100)最上表面, 一个Cr取代一个Fe对应的Cr在上表面的含量为25%, 并且有四个不同的取代位置, 分别为: a顶点; b体中心; c和d棱的中心点。为了研究Cr的取代位置对于Cl^-吸附的影响, 计算了四种取代位置的体系的总能E_t, 结果分别为E_t(a)=−2.62799982×10^4 eV, E_t(b)=−2.62800559×10^4−eV, E_t(c)=−2.62800556×10^4 eV, E_t(d)=−2.62800557×10^4−eV, 可以看出, 四个取代位置的能量的差值非常细微, 取代位置对于Cl^-吸附的影响是可以忽略的。

表4 Cl^-吸附在Fe (100)和(110)T、H、B不同位置上的吸附能(E_{ads})和吸附距离(d_{Cl^-})

Table 4 Adsorption energy (E_{ads}) and adsorption distance (d_{Cl^-}) for Cl^- adsorbed in T (on-top), H (hollow), B (bridge) sites on Fe(100) and Fe(110) calculated by the first principles calculations

Surface	Position	E_{ads}(eV)	d_{Cl^-} (nm)
	T	-0.48	0.218
(100)	H	-0.48	0.225
	B	-0.67	0.163
	T	-0.27	0.219
(110)	H	-0.73	0.163
	B	-0.30	0.216

图14给出了分别用1个、2个和3个Cr来取代界面处的Fe原子的三种取代示意图, 分别对应着界面处的Cr含量分别为25%、50%和75% 。不同Cr含量的体系总能计算结果, 列于表5: 从上面的两组数据, 随着界面处Cr含量的增加体系的总能E_t和吸附距离d_{Cl^-}是随之降低的。换句话说, 界面处Cr含量的增加有利于Cl^-的吸附。理论计算结果表明: 界面处Cr的富集有利于Cl^-的吸附。

但是在实际的试验溶液中合金表面的离子除了Cl^-还有O^{2-}, 溶液中的离子吸附实际上是Cl^-和O^{2-}的竞争吸附, 提高合金中Cr的含量会同时增强Cl^-和O^{2-}的吸附。Cr－O和Cr－Cl的键能分别为461±9 kJ/mol和377.8±6.7 kJ/mol[26], Cr更容易与O结合形成氧化物。在纳米晶薄膜上易于形成稳定富Cr的钝化膜。由于Cl^-在钝化膜上的吸附要比在金属上的吸附难得多, 这层钝化膜会阻止Cl^-的继续吸附。由此可见, Cl^-的吸附和Cr的富集程度息息相关的。

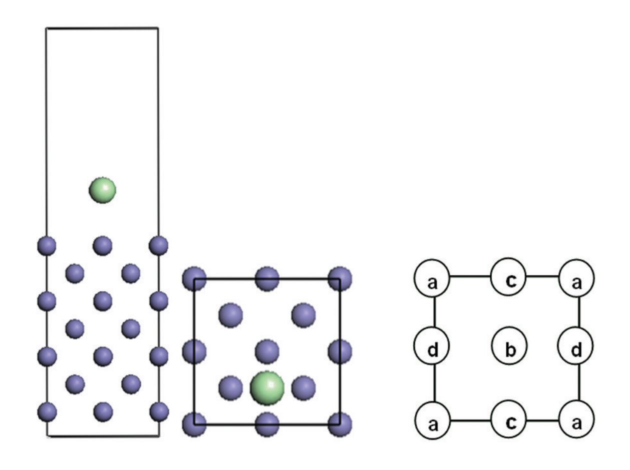


图13　Cl^-处于稳定的B位置Fe (100) (7层原子, 2×2)及上表面Cr含量为25%时, a、b、c、d四个不同的取代位置结构图

Fig.13 Side (left) and top (right) view of Fe (100) (7 atomic layers, 2 × 2 surfaces) separated by a vacuum layer of 10 Å with Cl^- on the bridge site and the four different Cr substitution sites on the top surface of Fe(100) with 25% Cr. The blue spheres represent Fe atom, the bigger green spheres represent Cl^-

第一原理计算和XPS实验结果表明, Cr元素对Cl^-吸附的影响具有两重性。一方面, Cr相对于Fe, 对Cl^-的吸附性更强, 易于Cl^-的吸附。但是另一方面, Cr含量的增多易于形成富Cr的钝化膜, 从而阻止Cl^-的继续吸附。因此, 界面处Cr的富集有一个临界值。低于这个Cr临界值, Cl^-在表面的吸附量随着钝化膜/金属界面上Cr^0的含量的增加而增加; 高于这个Cr临界值, 表面形成富Cr的钝化膜, 阻止了Cl^-在表面的特性吸附, 吸附量降低。

而在Cl^-吸附和钝化膜内扩散行为中, 纳米化起主要的抑制作用。纳米化抑制表面对Cl^-的吸附, 这与纳米化促进Cr元素富集易于形成Cr氧化物有关[10-12]。氧化物的形成, 极大地抑制了Cl^-的吸附行为。另一方面, 由于纳米化促进Cr元素在钝化膜内的富集, 即提高Cr氧化物在钝化膜内的含量,

表5 界面处Cr含量改变对于Cl^-吸附在Fe (100) B (bridge)位置上的总能(E_t)和吸附距离(d_{Cl^-})的影响

Table 5 Effect of Cr content on the interface to the total energy (E_t) and adsorption distance (d_{Cl^-}) for Cl^- adsorbed in B (bridge) sites on Fe(100) calculated by the first principles calculations

	E_t (eV)	d_{Cl^-} (nm)
25%Cr	-26280.00	0.195
50%Cr	-27878.18	0.191
75%Cr	-29481.56	0.185

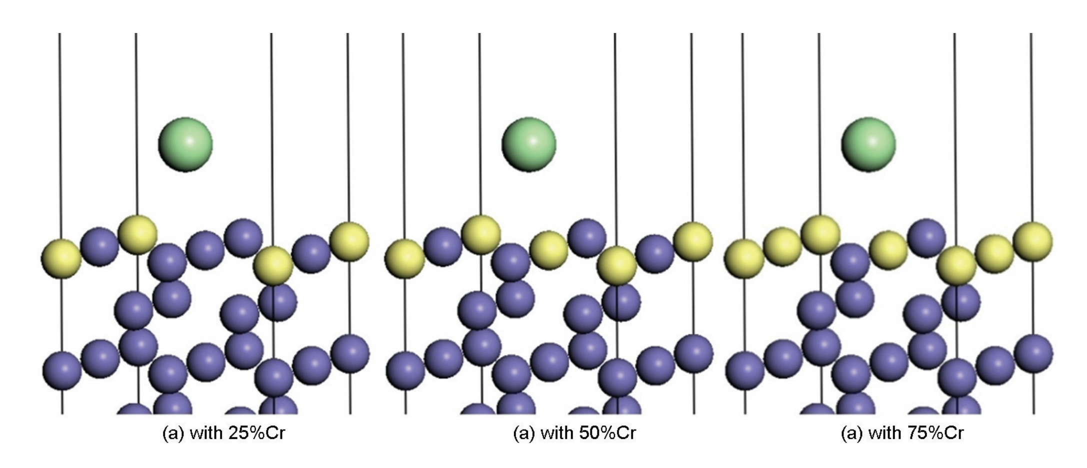


图14 Cr取代最上层Fe的不同含量的俯视图

Fig.14 Cr substitute Fe on the top layer (a) with 25% Cr, (b) with 50% Cr, (c) with 75% Cr. The blue spheres represent Fe atom, the yellow spheres represent Cr atom, the bigger green spheres represent Cl^-

又抑制了Cl^-在钝化膜内的扩散行为。这也影响了纳米晶薄膜表面钝化膜具有较高的维钝电流密度和较小的载流子密度。而Cl^-的抑制也降低载流子密度,提高了钝化膜的稳定性。综上所述,纳米化能促进Cr元素从金属基体向外及钝化膜内的扩散行为,一方面抑制了表面Cl^-吸附,另一方面也抑制了Cl^-在钝化膜内的扩散行为,全面提高了钝化膜的耐蚀能力。

3 结 论

在[Cl^-]=0.1 mol/L的硼酸缓冲溶液中,纳米晶溅射薄膜与铸态Fe20Cr合金相比具有更好的耐蚀性。其原因是,纳米化加速了Cr原子由基体向基体/钝化膜界面的扩散,加速了富Cr钝化膜的形成,从而抑制了Cl^-的吸附。 Cr相对于Fe对Cl^-的吸附能更低,更易于Cl^-的吸附;但是在实际环境中Cr含量的提高易于形成富Cr的钝化膜,从而阻止对Cl^-的吸附。

参 考 文 献

1 P. C. Pistorius, G. T. Burstein, Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **341**, 531(1992)

2 N. Sato, A theory for breakdown of anodic oxide films on metals, Electrochim. Acta, **16**, 1683(1971)

3 P. Marcus, V. Maurice, H.H. Strehblow, Localized corrosion(pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, Corrosion Science, **50**, 2698(2008)

4 S. M. Abd EI Haleem, S. Abd EI Wanees, E. E, Abd EI Aal, A. Dial, Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel Ⅳ, Variation in the pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and the inhibitive anions, Corrosion Science, **52**, 1675(2010)

5 F. Rosalbino, R. Carlini, R. Parodi, G. Zanicchi, G. Scavino, Investigation of passivity and its breakdown on Fe3Al-Si and Fe3Al-Ge intermetallics in chloride-containing solution, Corrosion Science, **85**, 394(2014)

6 W. Zeiger, M. Schneider and D. Scharnweber, Corrosion behavior of a nancrystalline FeAl8 alloy, Nanostructured Materials, **6**, 1013 (1995)

7 Kh. M. S. Youssef, C. C. Koch and P. S. Fedkiw, Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition, Corros.Sci., **46**, 51(2004)

8 L. P. Wang, J. Y. Zhang, Y. Gao, Q. J. Xue, L. T. Hu and T. Xu, Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution, Scripta. Mater., **55**, 657 (2006)

9 X. Y. Wang and D.Y. Li, Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel, Electrochim. Acta, **47**, 3939(2002)

10 C. Pan, Li Liu, Ying Li, Fuhui Wang, Pitting corrosion of 304ss nanocrystalline thin film, Corros. Sci., **73**, 32(2013)

11 L. Liu, Y. Li, F. H. Wang, Influence of nanocrystallization on passive behavior of Ni-based superalloy in acidic solutions, Electrochim. Acta, **52**, 2392(2007)

12 L. Liu, Y. Li, F.H. Wang, Influence of micro-structure on corrosion behavior of a Ni-based superalloy in 3.5% NaCl, Electrochimica. Acta, **52**, 7193(2007)

13 B. Zhang, Y. Li, F. H. Wang, Electrochemical corrosion behavior of microcrystalline aluminium in acidic solutions, Corrosion Science, **49**, 2071(2007)

14 W. P. Yang, D. Costa, P. Marcus, Resistance to pitting and chemical composition of passive films of a Fe-17Cr alloy in chloride-containing acid solution, J. Elctrochem.Soc., **141**, 2669(1994)

15 V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus, XPS and STM study of passive films formed on Fe22Cr (110) single-crystal surfaces, J. Elctrochem. Soc., **143**, 1182(1996)

16 P. D. Han, H. F. Li, X. L. Sun, W. Liang, H. B. Dong and B. S. Xu, Combined first principle and experimental study of oxide/alloy interface evolution during hot rolling 430 stainless steels, Iron making and Steel making, **38**, 530(2011)

17 G. M. Kim, Y. J. Oh, and K. J. Chang, Effects of interface bonding and defects on boron diffusion at Si/SiO2 interface, Journal of applied physics, **114**, 223705(2013)

18 S. L. Shang, H. Z. Fang, J. Wang, C. P. Guo, Y. Wang, P. D. Jablonski, Y. Du and Z. K. Liu, Vacancy mechanism of oxygen diffusivity in bcc Fe: A first-principles study, Corrosion Science, **83**, 94(2014)

19 V. Maurice, G. Despert, S. Zanna, M. P. Bacos, P. Marcus, Self-assembling of atomic vacancies at an oxide/intermetallic alloy interface, Nat. Mater., **3**, 687(2004)

20 Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, Rev. Mod. Phys., **64**, 1045(1992)

21 Lin J S, Qteish A, Payne M C, Heine V, Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials, Phys. Rev. B, **47**, 4174(1993)

22 Monkhorst H J, Pack J D, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B, **13**, 5188(1976)

23 Perdew J P, Wang Y, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B, **45**, 13244(1992)

24 Teter M P, Payne M C, Allan D C, Solution of Schrödinger's equation for large systems, Phys. Rev. B, **40**, 12255(1989)

25 Pulay P, Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries theory, Mol. Phys., **17**, 197(1969)

26 David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition

